STUDIEN ÜBER β-NAPHTO-γ-PYRON-ABKÖMMLINGE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

VON

KARL JÖRSS

AUS SONSBECK

TAG DER PROMOTION: 23. JANUAR 1920.

GEDRUCKT IN DER
BUCHDRUCKEREI VON THOMAS & HUBERT, WEIDA I. THÜR.

174

Referenten:

Professor Dr. Beckmann

Professor Dr. Nernst.

Meinen Eltern.

I. Allgemeiner Teil.

Seit längerer Zeit ist bekannt, daß Benzopyrone mit Mineralsäuren additionelle Verbindungen liefern; aber nicht nur mit anorganischen und auch organischen Säuren vereinigen sich die Pyronabkömmlinge, sondern auch mit Metallhaloiden und sogar mit gewissen Basen, wie Anilin, Toluidin, Anisidin, und zwar zu verhältnismäßig stabilen kristallisierten Additionsprodukten. In all diesen Verbindungen ist zweifellos ein Sauerstoffatom vierwertig anzunehmen, sodaß ein Fall von Oxoniumbindung vorliegt. Collie und Tickle[1] haben eingehende Untersuchungen über die Fähigkeit des Brückensauerstoffatoms im Pyronring, vierwertig zu werden, angestellt und durch experimentelle Unterlagen belegt. Sie nehmen an, daß der Sauerstoff Residualaffinität, ähnlich wie der Stickstoff besitze, nur in schwächerem Maße. Baeyer hat mit Villiger[2] die Versuche von Collie und Tickle wiederholt und die Beobachtungen dieser Autoren nicht nur bestätigen können, sondern auch gefunden, daß das einfache Sauerstoffatom in allen Formen, in denen es in der organischen Chemie vorkommt, zur Salzbildung befähigt ist. Baeyer geht sogar noch weiter: er ist der Ansicht, daß, wenn man nur die richtigen Säuren wähle und unter geeigneten Bedingungen arbeite, es immer — mit wenigen Ausnahmen — gelingen müsse, wohlcharakterisierte Sauerstoffsalze zu erhalten. Baeyer und Villiger[3] fanden besonders die komplexen Säuren Ferrocyan-, Ferricyan- und Cobalticyanwasserstoffsäure als geeignet, auch sehr schwache Basizität nachzuweisen. Zahlreiche Äther, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und Säure-

[1] Journ. chem. soc. **75**, 715 (1899).
[2] Ber. **34**, 2679 (1901).
[3] Ber. **34**, 3615 (1901).

ester gaben mit diesen komplexen Säuren meist wohl definierbare, salzartige Verbindungen. In ihrem Verhalten unterscheiden sich diese Körper in nichts von Salzen schwacher stickstoffhaltiger Basen. Ferner konnten dieselben Forscher folgende Tatsachen feststellen und durch experimentelle Versuche bestätigen:

a) Alle Klassen der organischen Sauerstoffverbindungen haben mehr oder weniger basische Eigenschaften, einerlei ob der Sauerstoff ätherartig, als Hydroxyl oder in doppelter Bindung mit Kohlenstoff gebunden ist. Er zeigt sich stets befähigt, zwei neue Valenzen zu betätigen und mit Säuren Salze zu bilden.

b) Die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze entspricht ganz derjenigen der Ammoniaksalze.

Die Annahme, daß der Sauerstoff ebenso zwei- und vierwertig auftritt, wie der Stickstoff im Ammoniak dreiwertig und in Ammoniumsalzen fünfwertig, ist sehr plausibel. Ein dem Tetramethylammoniumhydroxyd entsprechendes Trimethyloxoniumhydroxyd $(CH_3)_3 \geqslant O-OH$ darzustellen ist allerdings bisher noch nicht gelungen.

Für die Oxoniumtheorie spricht außer dem Umstand, daß die Salze der Sauerstoffverbindungen wie die Ammoniumsalze zusammengesetzt sind, noch die Tatsache, daß dieselben Einflüsse, welche die Basizität des Stickstoffs erhöhen und verringern, auch in demselben Sinne auf die Basizität des Sauerstoffs einwirken. Nach Baeyer[1] hat Wasser neutrale Eigenschaften, wird aber zu einer Base, sobald der Wasserstoff durch Alkyl ersetzt wird, indem die basischen Eigenschaften der Alkyle auf das Sauerstoffatom übertragen werden; ebenso wie der Eintritt von Alkylen das Ammoniak stärker basisch macht. Das Wasser steht daher in der Mitte zwischen Ammoniak und dem sauren Schwefelwasserstoff. Durch Einführung von Alkylgruppen wird Ammoniak zu einer starken, Wasser zu einer schwachen Base, saurer Schwefelwasserstoff zu einem neutralen Körper, da Äthylthioäther sich mit komplexen Säuren nicht verbindet. Durch weitere Alkylierung wird die Basizität des

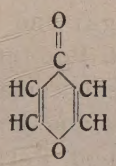
[1] Ber. **34**, 2679 (1901).

Stickstoffs noch erhöht, neutrales Schwefelalkyl wird zur Base, z. B. Triäthylsulfoniumhydroxyd; demgemäß ist zu vermuten, daß Triäthyloxoniumhydroxyd eine kräftige Base wäre, wenn es gelänge, dasselbe darzustellen.

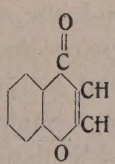
Damit werden die Arbeiten von Collie und Tickle (s. S. 5, Anm. 1) über die Oxoniumtheorie der Dimethylpyronsalze grundlegend für die Pyronabkömmlinge überhaupt; die Chromone stimmen denn auch bezüglich der Additionsreaktionen vollkommen mit den Pyronen überein.

Bevor ich weiteren Erörterungen hierüber Platz gebe, sei über die Chromone im allgemeinen und speziell über die zu den Experimentaluntersuchungen, mit denen sich die vorliegende Arbeit befaßt, herangezogenen Abkömmlinge desselben einiges gesagt.

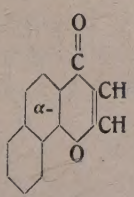
Der heterozyklische sechsgliedrige γ-Pyronring

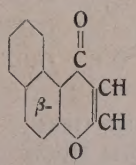


ist für alle Chromonabkömmlinge charakteristisch. Durch Anlagerung eines Benzolringes an denselben, links oder rechts, entsteht das Chromon:

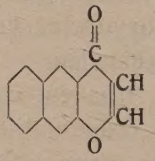


Durch Kuppelung des γ-Pyronringes mit einem Naphtalinzweiring entstehen die Naphtochromone, das α- und das β-Naphtochromon:





Eine dritte der Theorie nach mögliche Form

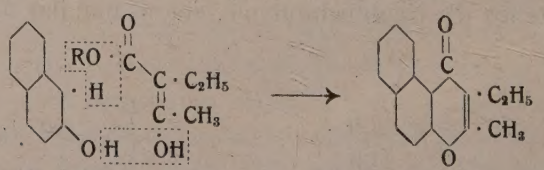


ist bisher noch, sowohl als solche wie in Derivaten, unbekannt.

Das einfache Chromon ist wenig untersucht, wohl wegen der Schwierigkeit seiner Darstellung. Seine Abkömmlinge dagegen sind eingehenden Studien unterzogen worden.

Von dem natürlichen Vorkommen zahlreicher Chromonabkömmlinge abgesehen, sind eine Anzahl Methoden zur synthetischen Darstellung von verschiedenen Forschern ausgearbeitet worden. Zu nennen sind besonders v. Kostanecki und seine Mitarbeiter, Nagai und Tahara, Ruhemann und v. Auwers. Auf der von Pechmann und Duisberg[1] gefundenen Synthese von Methylcumarin aus Azetessigester und Phenol infolge Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bauten dann Simonis und Petschek[2] durch Wahl von Phosphorpentoxyd als kondensierendem Agens statt Schwefelsäure eine neue Methode auf, zu substituierten Chromonen zu gelangen. Diese konnte im Laufe der Zeit von Simonis und seinen Schülern durch zahlreiche Auswechslung der Reaktionskomponenten verallgemeinert werden.

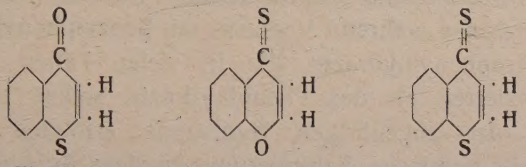
Die Kondensation von β-Naphtol und Äthylazetessigester zu dem 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon verläuft z. B. nach folgendem Reaktionsschema:



[1] Ber. **16**, 2119 (1883).
[2] Ber. **46**, 2014 (1913).

Das Verfahren zur Darstellung der bereits bekannten 2-Methyl-, 2-3-Dimethyl- und 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromone[1] konnte von mir erheblich vereinfacht werden, wie im experimentellen Teil näher beschrieben werden wird.

Durch Austausch von Sauerstoff in den Chromonen durch Schwefel sind theoretisch drei Produkte zu erwarten:



1-Thiochromon 4-Thiochromon 1-4-Dithiochromon

Wenn auch noch nicht alle drei als solche bekannt sind, so sind sie doch als Typen verschiedener von Simonis und Mitarbeitern dargestellter Thiochromone charakteristisch.

Sämtliche drei Arten von Thiochromonen sind zu vorliegenden Studien herangezogen worden, ebenso wie ungeschwefelte Chromone. Und zwar ging ich von alkylierten β-Naphtochromonen aus, die bisher wenig untersucht sind.

Nur auf dem Wege über die einfachen Chromone kann man bisher zu den

4-Thiochromonen

gelangen, indem man durch Phosphorpentasulfidschmelze das Carbonylsauerstoffatom durch Schwefel ersetzt, wie Simonis und Rosenberg[2] zuerst gezeigt haben.

Es ist mir gelungen, durch Darstellung verschiedener alkylierter β-Naphto-4-Thiochromone nachzuweisen, daß auch bei den β-Naptho-γ-Pyronabkömmlingen dieser Art die prächtigen Färbungen, gute Kristallisations- und Reaktionsfähigkeit erhalten bleiben, wie sie bei den mit nur einem Benzolring gekuppelten Derivaten beobachtet werden konnten.

---

[1] Budowski, Diss. Berlin. Universität 1919, auf Veranlassung von Simonis.

[2] Ber. **47**, 1232 (1914).

Einwirkung von Hydroxylamin auf die Thiocarbonylgruppe ergab die gleichen Oxime, wie sie bei den entsprechenden Chromonen selbst entstehen, wodurch der Ersatz des Carbonylsauerstoffatoms durch den Schwefel bewiesen ist.

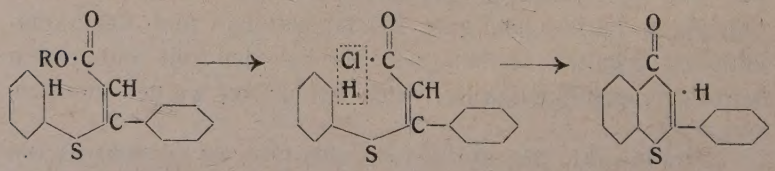
Phenylhydrazin reagierte mit den β-Naphto-4-Thio-γ-Pyronen, wenn auch schwerer, bei Gegenwart von Alkali und frisch reduziertem Kupfer ebenso wie mit den Benzo-4-Thio-γ-Pyronen, während Versuche mit Benzylphenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin, die in vielen Fällen erheblich glatter reagierten als das Phenylhydrazin selbst, bezw. die Isolierung der zugehörigen Hydrazone erfolglos blieben. Vielleicht ist sterische Behinderung an dem Ausbleiben der Reaktion nicht grundlos.

Zahlreiche Versuche, die Äthylengruppe der Malonsäure bezw. ihrer Ester mit den von mir dargestellten 4-Thiochromonen unter Austritt von Schwefelwasserstoff zu kuppeln, mißlangen. Sie führten entweder zu den Ausgangsthiochromonen zurück, oder aber es entstanden beim Erhitzen im Schießrohr harzige Massen, die eine Aufarbeitung erfolglos erscheinen ließen.

Um

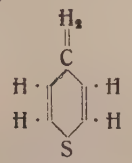
1-Thiochromone

zu erhalten, muß man synthetisch vorgehen. Die von Ruhemann[1] ausgearbeitete Methode, nach welcher er das 1-Thioflavon durch Paarung von Thiophenolnatrium mit Phenylpropiolsäureäthylester und nachfolgendem Ringschluß des durch geeignete Behandlung erhaltenen β-Phenylmerkaptozimtsäurechlorids unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid nach folgendem Schema erhielt:



[1] Ber. 47, 119 (1914).

ist nach seinen eigenen Angaben[1] für die Synthese des 1-Thiochromons nicht benutzbar. Simonis und Elias[2] zogen, wie das Phenol, so auch das Thiophenol zu der Phosphorpentoxydschmelze mit dem einfachen und mit substituierten Azetessigestern heran und sie fanden damit einen neuen Weg zur synthetischen Darstellung von Verbindungen mit einem schwefelhaltigen 6-Ringe, Körpern, die sich von dem Penthiophen

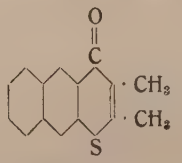


als Grundkörper ableiten. In dieser Richtung von Schönberg[3] begonnene Untersuchungen setzte ich fort und stellte ebenfalls β-Naphto-1-Thiochromone dar, mit Hilfe deren mir, wie später noch zu zeigen sein wird, ein neuer Beweis glückte, daß der Schwefel bei der Phosphorpentasulfidschmelze von Chromonen tatsächlich das Carbonylsauerstoffatom ersetzt. Bei den verschiedenen Ansätzen zur Darstellung dieser β-Naptho-1-Thio-Chromone, die infolge sehr großer Schwierigkeiten bei Beschaffung der Ausgangsmaterialien und der äußerst geringen Ausbeuten stark gehemmt wurden, konnte ich einwandsfrei nachweisen, daß auf Reinheit der Reaktionskomponenten ganz besonderer Wert gelegt werden muß. Mit nicht ganz reinem methylazetessigsaurem Methyl erhielt ich z. B. in sehr spärlicher Ausbeute einen Körper, der in farblosen Blättchen gut kristallisierte, den Schmelzpunkt 138° zeigte und den Analysen entsprechend die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}OS$, wie das gesuchte 2-3-Dimethyl-1-Thio-β-Naphtochromon und das isomere 2-3-Dimethyl-4-Thio-β-Naphtochromon hatte, aber weder seinem Schmelzpunkt noch der Kristallform und Farbe nach mit dem erwarteten Körper identisch war. Der Körper konnte auch bei einem erneuten Ansatz nicht wieder gefaßt werden, sondern

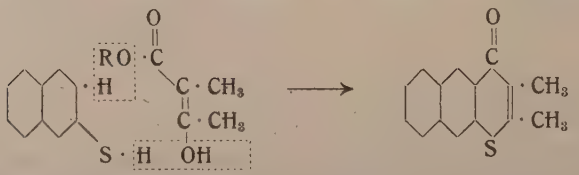
[1] Soc. **77**, 1183 (1900) und — Ber. **46**, 3386 (1913).
[2] Ber. **49**, 768 (1916).
[3] Diss. Berlin, Universität 1919 auf Veranlassung von Simonis.

im allgemeinen erhielt ich bei Anwendung von nicht sorgfältigst gereinigten Reagenzien Mischprodukte, die weder durch fraktionierte Kristallisation noch auf einem anderen Wege getrennt und rein erhalten werden konnten.

Vielleicht ist in dem in einem Falle von mir gefaßten Produkt ein Körper zu sehen, der der Formulierung



entspricht; die Reaktion müßte dann nach dem Schema:



verlaufen sein und einen an sich unwahrscheinlichen Fall der Ringschließung von β in β'-Stellung bei einem Napthol darstellen. Das isomere Cumarin ist bisher nicht bekannt, kann zum Vergleich also nicht herangezogen werden.

Die direkte Abscheidung der β-Naphto-1-Thiochromone aus der mit Wasser zersetzten Reaktionsmasse gelang jedoch nicht; in jedem Falle mußte mit Äther extrahiert werden.

Bezüglich der Oximierung machen die β-Naphto-1-Thiochromone ebenso wenig Schwierigkeiten wie die ungeschwefelten Analogen.

Unterwirft man 1-Thiochromone der Phosphorpentasulfidschmelze, so kommt man zu den

1-4-Dithiochromonen,

die noch sehr wenig erforscht sind. Bekannt sind bisher nur das 2-3- und das 2-6-Dimethyl-1-4-Dithiochromon, die von Simonis mit Elias[1] bezw. Schönberg[2] erstmalig isoliert

[1] Ber. **49**, 778 (1916).

[2] Diss. Berlin, Universität 1919 auf Veranlassung von Simonis.

wurden. Die von mir dargestellten Vertreter dieser Körperklasse zeichnen sich durch starkes Irisieren aus, ohne aber merkwürdigerweise in konzentrierter Schwefelsäure zu fluoreszieren. Leider konnten auch im Verlaufe der vorliegenden Arbeit eingehendere Untersuchungen mit β-Naphto-1-4-Dithiochromonen nicht angestellt werden wegen der bereits auf Seite 11 und 12 geschilderten Schwierigkeiten. Immerhin gelang der Nachweis, daß die Bildung der β-Naphto-1-4-Dithio-γ-Pyrone in derselben Weise geleitet werden kann, wie diejenige der Benzo-1-4-Dithio-γ-Pyrone. Auch zur Oximbildung sind sie — wie ich an einem Beispiel zeigen konnte — befähigt. Die übrigen Eigenschaften müssen weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Bromsubstitutionsprodukte der Chromone

sind von Simonis und Herovici[1] dargestellt worden, wobei sich herausstellte, daß zunächst nacheinander die Alkylseitengruppen am Pyronkern substituiert und erst in dritter Phase die Benzolkernwasserstoffatome ersetzt werden. Geschwefelte Chromone wurden der Halogensubstitution in der Seitenkette bisher noch nicht unterworfen. Daß sowohl in 1- als auch in 4-Stellung geschwefelte β-Naphtochromone sich ebenso verhalten wie die ungeschwefelten Analogen, gelang mir an verschiedenen Beispielen zu zeigen. Das Monobrom-2-3-Dimethyl-1-Thio-β-Naphtochromon habe ich der Phosphorpentasulfidschmelze unterworfen, ein wohl charakterisiertes gebromtes 1-4-Dithioderivat auf diesem Wege aber nicht erhalten können.

Der basische Charakter des Chromons ist schon von Gomberg und Cone[2] erkannt worden, die durch Beschreibung eines Chromonhydrochlorids und eines Chromonhydrobromids der Formeln $C_9H_6O_2HCl$ und $C_9H_6O_2HBr$ die Existenzfähigkeit von Benzo-γ-Pyronhydrohalogeniden bewiesen haben. Wenige Jahre später veröffentlichten Simonis

[1] Ber. **50**, 646 (1917).
[2] Ann. **376**, 229 (1910).

und Elias[1] dann eingehende Untersuchungen über die Additionsfähigkeit von Säuren und Metallsalzen an das 2-3-Dimethylchromon, aus denen hervorging, daß dieser Körper sich mit Halogenwasserstoffsäuren in zweierlei Weise paart. Mit Salzsäure z. B. erhielten die Genannten Chlorhydrate der Formeln $C_{11}H_{10}O_2$—HCl und $(C_{11}H_{10}O_2)_2$—HCl—$(H_2O)_2$ von allerdings recht geringer Beständigkeit. Überhaupt spalten die Halogenhydrate der Chromone in trockenem Zustande, spontan aber bei Gegenwart von Wasser, die angelagerte Halogenwasserstoffsäure leicht wieder ab, wobei unverändertes Chromon zurückerhalten wird.

Während 1-Thiochromone mit Halogenwasserstoffsäuren Hydrate bilden, wie dies Schönberg in seiner Dissertation (siehe Seite 11, Anm. 3) für β-Naphto-1-Thiochromone gezeigt hat, lösen sich 4-Thiochromone zwar in konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salzsäure, aber beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich jedesmal unverändertes Thiochromon wieder aus. Die von mir dargestellten und untersuchten β-Naphto-4-Thiochromone verhalten sich ebenso, ein Halogenhydrat konnte ich nicht isolieren, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß der Eintritt des Schwefelatoms in den Pyronkern den ursprünglich basischen Charakter der Substanz abgeschwächt hat.

Bei Versuchen, auch andere Säuren mit β-Naphtochromonen zu vereinigen, ist es mir geglückt, die Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure an ungeschwefelte sowohl, wie in 4-Stellung geschwefelte β-Naphtochromone anzulagern und kristalline Verbindungen zu isolieren. Die Analysen gaben verschiedene Resultate, es traten sowohl ein wie zwei Mol Chromon mit einem Mol Säure zusammen, in letzterem Fall mit drei Mol Wasser. Auch mit 4-Thio-β-Naphtochromonen traten die beiden komplexen Säuren zusammen.

Aus den Versuchsergebnissen läßt sich zusammenfassend erkennen, daß die Verbindungen mit der Ferricyanwasserstoffsäure leicht kristallin zu erhalten sind und im allgemeinen drei Mol Kristallwasser enthalten, die beim Trocknen der Substanz entweichen. Ist in dem zur Reaktion herangezogenen

[1] Ber. **48**, 1499 (1915).

Chromon jedoch das Carbonylsauerstoffatom durch Schwefel ersetzt, so treten nur ein Mol Chromon mit einem Mol Säure ohne Kristallwassergehalt der Verbindung zusammen. Das letzte Resultat ist das gleiche wie bei dem Zusammentritt von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Chromon.

Mit der Fähigkeit sauerstoffhaltiger Verbindungen zur Vereinigung mit Säuren geht nach Werner das Bildungsvermögen von Molekularverbindungen mit Metallsalzen parallel.

Das 2-3-Dimethylchromon[1] vereinigte sich, wie die Untersuchungen der genannten Forscher ergaben, mit einer großen Zahl neutraler Salze und schließlich auch mit Basen vom Typus des Anilins. Die Zusammensetzung der Doppelverbindungen mit Salzen ist vom Lösungsmittel abhängig; aus neutralen Mitteln erhält man äquimolekular zusammengesetzte Körper, während aus sauren Mitteln sich abscheidende Verbindungen im allgemeinen dem Hydrochlorid der Zusammensetzung

$$(C_{11}H_{10}O_2)_2—(H_2O)_2—HCl$$

entsprechen, z. B.

$$(C_{11}H_{10}O_2)_2—HgCl_2—HCl.$$

Solche Verbindungen sind von Simonis und Mitarbeitern[2] in zahlreichen Beispielen untersucht. Auch der Eintritt von Schwefel anstelle des Pyronsauerstoffs ist für die Bildung nicht hinderlich, mag der Schwefel nun in die Stellung 1 oder 4, oder in beide gleichzeitig eintreten. Das bereits erwähnte Unvermögen der 4-Thiochromone, mit Halogenwasserstoffsäuren Hydrate zu bilden, tritt auch hierbei zutage, indem man beim Arbeiten in saurer Lösung die bei den schwefelfreien Isologen festgestellten Halogenwasserstoffmoleküle bei 4-Thiochromonsalzen nicht findet. Einige von mir hergestellte Metallhalogensalze mit β-Naphto-4-Thiochromonen haben die gemeinschaftliche Eigenschaft, keinen Schmelzpunkt zu zeigen und fast durchweg amorph zu sein.

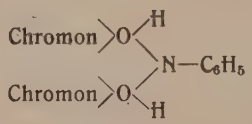
---

[1] Ber. **48**, 1499 (1915).

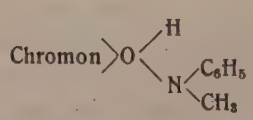
[2] Ber. **48**, 1499 (1915); **49**, 775, 1119 (1916); **50**, 791 (1917); v. Rechenberg, Diss. Berlin. Univ. 1916 auf Veranlassung von Simonis.

Wie das Brückensauerstoffatom die Anlagerung von Säuren und Salzen erlaubt, so ist vermutlich in ihm auch die Ursache der Addition von primären Basen vom Anilintypus zu suchen.

Derartige bisher bekannte Doppelverbindungen zeigen die Zusammensetzung zwei Mol Chromon und ein Mol Anilin, unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels. Aus allen bisher angestellten Versuchen kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß nur primäre aromatische Amine besagte Verbindungen erzeugen. Zur Erklärung der Ursache dieser Erscheinung gibt die von Simonis und Elias[1] aufgestellte Formel



Anhaltspunkte. Anilin gibt seine beiden Wasserstoffatome an je ein tetravalentes Sauerstoffatom des Chromons ab, und der restierende, nicht mehr basische Rest $\overset{\nwarrow}{\underset{\swarrow}{>}}N\text{-}C_6H_5$ vermag sich an die restlichen beiden Valenzen dieser Sauerstoffatome anzulagern. Primäre aliphatische Amine sind zu diesem Zweck zu stark basischer Natur, desgleichen die gemischten Basen Mono- und Dimethylanilin. Überdies ist bei letzterem, wie bei allen tertiären Basen, wegen des Fehlens von Wasserstoff am Stickstoffatom das Versagen der Reaktion ohne weiteres verständlich; bei den sekundären Basen wäre aber immerhin die Bildung eines Körpers der Formel



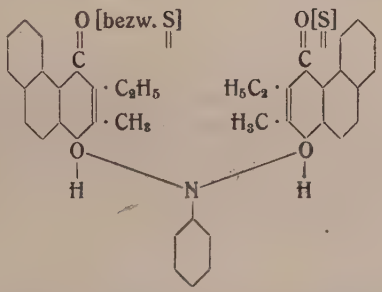
nicht ausgeschlossen gewesen. Da sie nicht erfolgte, so scheinen Additionsprodukte aus je einem Molekül Chromon und Base nicht existenzfähig zu sein.

---

[1] Ber. **48**, 1516 (1915).

Simonis und Herovici[1] konnten aromatische primäre Basen mit Erfolg zur Vereinigung mit Chromonen heranziehen, während ihnen gleiche Versuche mit sekundären und tertiären aromatischen Basen sowohl wie mit aliphatischen und Pyridin nicht gelangen. Aber auch bezüglich der Chromonkomponente scheint die Reaktion gewisse Ansprüche zu stellen, was man daran erkennen kann, daß das gebromte 2-3-Dimethylchromon, dessen Oxim und auch das 2-3-5-7-Tetramethylchromon bei Anwendung der Reaktion versagten.

Ich habe Monomethylanilin und Anilin mit 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon und seinen in 1- und 4-Stellung geschwefelten Analogen gepaart. Die beiden Abkömmlinge des Pyronringes gaben mit Anilin gut kristallisierte Körper der Zusammensetzung:



mit Monomethylanilin erhielt ich die angewandten Chromone zurück, ebenso wie den Abkömmling des Penthiophenringes, das 2-Methyl-3-Äthyl-1-Thio-β-Naphtochromon bei einem entsprechenden Versuch zwecks Anlagerung.

Damit ist ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß durch die Phosphorpentasulfidschmelze das Carbonylsauerstoffatom durch Schwefel ersetzt wird, denn das 1-Thio- ist dem 4-Thio-β-Naphtochromon isomer.

Die von Schönberg (siehe S. 11, Anm. 3) über Fluoreszenzerscheinungen infolge Anwesenheit des Penthiophenringes gemachten Angaben können auf Grund des von mir zugänglich gemachten Materials vervollständigt werden.

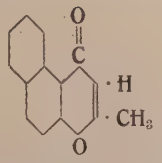
[1] Simonis, Die Chromone, S. 148.

1-4-Dithionaphtochromone fluoreszieren nicht, während 4-Thionaphtochromone, bei denen der Pyronring der Fluoresphor ist, Fluoreszenzerscheinungen zeigen. Substituenten in 2- bezw. 3-Stellung beeinflussen die Erscheinungen je nach Art und Anzahl. Bei Eintritt von Monobromalkylgruppen in eine der beiden bezeichneten Stellungen konnte an Thionaphtochromonen beider Klassen Fluoreszenz nicht beobachtet werden, während das ungeschwefelte Monobrom 2-Methyl-β-Naphtochromon stark fluoresziert.

Die Anregung zu vorliegender Studie verdanke ich Herrn Professor Dr. Simonis, dem ich auch an dieser Stelle für seine Unterstützungen meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

II. Experimenteller Teil.

Modifizierte Darstellung des 2-Methyl-β-Naphtochromons (als Ausgangsmaterial).

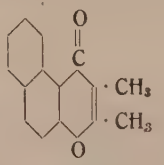


6,5 g azetessigsaures Äthyl und 20 g β-Naphtol werden, innig verrieben und noch mit 2 ccm Benzol versetzt, zu 20 g Phosphorpentoxyd, das sich in einem gut mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten Rundkolben befindet, portionsweise derart zugegeben, daß die entstehenden Klumpen sorgfältig jedesmal zerstoßen werden und die Temperatur des Reaktionsgemisches 0° nicht übersteigt. Im Ölbade, das dem Sandbade vorzuziehen ist, weil eine zur Erzielung günstigerer Ausbeuten als bisher wesentliche Regulierung der Reaktionstemperatur auf diese Weise bedeutend erleichtert wird, erwärmt man nunmehr langsam. Bei 55° schäumt die Masse unter starker Selbsterwärmung bis zu 150° auf und wird dunkelbraun. Unter dauerndem Kneten erwärmt man noch weiter bis 170° und hält noch $^1/_2$ Stunde auf dieser Temperatur, bevor man abkühlen läßt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser zersetzt und, wenn sich alles gelöst hat, mit festem Natron eben alkalisch gemacht. Ungelöst bleibt dann nach Abkühlung in Eis und Verdünnung bis auf ein Gesamtvolumen von etwa 800 ccm eine flockige gelbliche Masse. Man kann die Abscheidung quantitativer gestalten, wenn man Kochsalz bis zur Sättigung zusetzt. Man filtriert ab, wäscht ausreichend bis zur neutralen Reaktion nach und trocknet auf Ton. Der Niederschlag wird mit Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle

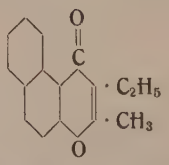
aufgekocht und filtriert. Von dem sich abscheidenden Chromon trennt man die Mutterlauge und gießt diese in ihr dreißigfaches Volumen Wasser. Aus der milchigen Flüssigkeit setzt sich beim Stehen in der Kälte kleinkristallin weiteres Chromon ab.

Die Gesamtausbeute beträgt bei dieser Arbeitsweise 7,3 g = 70% der Theorie. Durch den scharfen Schmelzpunkt 168° wurden die fast farblosen Schuppen mit dem schon früher dargestellten Körper identifiziert.

Die Herstellung von 2-3-Dimethyl-β-Naphtochromon



und die Herstellung von 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon

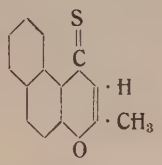


gelang mit geringen Modifikationen nach derselben vereinfachten Methode. Die Ausbeute bei den beiden letztgenannten Körpern ist freilich geringer, beim 2-3-Dimethyl-β-Naphtochromon 32% und beim 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon 44% der Theorie.

Als wesentlich begünstigend wirkender Faktor ist nach den gemachten Beobachtungen die Verwendung von Natron als Neutralisationsmittel gegenüber Kali anzusprechen. Ein Grund hierfür konnte nicht ermittelt werden.

Die von mir ausgearbeitete Arbeitsweise hat den Vorzug, daß die gesuchten Körper sich aus der wässrigen Zersetzungsmasse als solche sogleich abscheiden. Dadurch wird das langwierige Ausäthern und die Entfernung der unverbrauchten Teile des Naphtols, sowie der Zerfallsprodukte der angewandten Esterkomponenten aus dem Ätherauszug unnötig.

Darstellung des 2-Methyl-4-Thio-β-Naphtochromons.



2,1 g ($^1/_{100}$ Mol) 2-Methyl-β-Naphtochromon werden mit 2,5 g Phosphorpentasulfid in einer Reibschale feinst zerrieben und innig vermengt, dann in einem Tontopfe im Ölbad langsam geschmolzen unter Umrühren mit einem Thermometer. Die Temperatur darf nicht über 110° steigen. Die erkaltete Schmelze, die blaugrün aussieht, wird in einem Mörser zerstoßen und am Rückflußkühler mehrmals mit trockenem Benzol ausgekocht, bis das Benzol nur noch grün gefärbt ist. Die vereinigten Auszüge kocht man mit Tierkohle und einer Federmesserspitze Kupferpulver auf. Der Geruch nach Schwefelverbindungen verschwindet dann, und man erhält nach dem Filtrieren eine prächtig schillernde rote Lösung, die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels rote Nadeln zurückläßt. Der Rückstand wird in kochendem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten schöne lange Nädelchen von bordeauxroter Farbe in analysenreinem Zustand von scharfem Schmelzpunkt 154° in einer Ausbeute von 47% der Theorie auskristallisieren.

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure leicht und zeigt dann blau-grüne Fluoreszenz.

2-Methyl-4-Thio-β-Naphtochromon ist löslich in Alkohol und Benzol, wie bereits gezeigt, außerdem leicht in Schwefelkohlenstoff und Aceton.

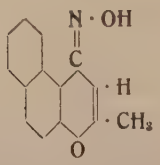
Aus heißem Benzol resultierten bei ganz langsamem Erkalten herrliche, tief samt-violettschimmernde Kristalle.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0921 g Substanz gaben 0,0884 g $BaSO_4$
0,1742 g Substanz gaben 0,4764 g CO_2 und 0,0716 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}OS$ = 226,11 Mol.-Gew.:
C 74,3% H 4,45% S 14,18%
Gefunden: C 74,6% H 4,6% S 13,19%.

Darstellung des 2-Methyl-β-Naphtochromonoxims aus der 4-Thioverbindung.



0,8 g 2-Methyl-4-Thio-β-Naphtochromon wurden in so viel absolutem Alkohol gelöst, daß sich bei gelindem Erkalten kein Chromon abschied. Ferner wurden 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Kaliumhydroxyd in je 2 ccm Wasser gelöst und die Lösungen in Eis gekühlt. Nach Vereinigung der beiden letzten Lösungen wurde ihr Gemisch langsam unter Umschütteln zur Chromonlösung gegeben, wobei eine Reaktion nicht wahrnehmbar wurde. Erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade färbt sich die bis dahin rote Lösung weingelb. Nach weiterem vierstündigem Erhitzen zeigte eine Probe der Flüssigkeit Schwefelgehalt (Nitroprussidnatrium) und gab mit Wasser keine Trübung mehr. Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bewirkte eine orangegelbe Fällung und starke Schwefelwasserstoffentwicklung. Der Niederschlag wurde abgesondert und in Benzollösung mit Tierkohle und Kupferpulver gekocht, um etwa anhaftende Schwefelspuren auszuschalten. Es resultierten nahezu farblose, mikroskopisch kleine flache Nadeln in einer Ausbeute von 0,5 g = 64 % der Theorie.

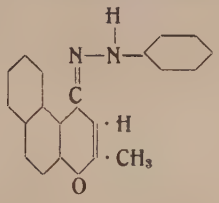
Die Substanz erwies sich als schwefelfrei und zeigte den Schmelzpunkt 188°.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes:

0,1139 g Substanz gaben 5,8 ccm Stickstoff (p = 771 mm, t = 17°).

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N$ = 225,17 Mol.-Gew.: N 6,2 %
Gefunden: N 5,96 %.

2-Methyl-β-Naphtochromon-Phenylhydrazon aus dem 4-Thioabkömmling.



Versetzt man eine alkoholische Lösung von 1 g 2-Methyl-4-Thio-β-Naphtochromon mit 0,5 g Phenylhydrazin, so tritt auch in der Wärme eine Reaktion nicht ein. Nach Zusatz von etwas frisch reduziertem Kupfer und einem Tropfen konzentrierter Alkalilösung merkt man beginnenden Farbenumschlag der bisher purpurgefärbten Lösung nach orange zu, der sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung während 20stündigem Kochen am Rückflußkühler vervollständigt. Nach mehrstündigem Kochen gibt man zweckmäßig noch etwas Phenylhydrazin sowohl wie Alkali zu. Das Kochen muß bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung fortgesetzt werden. Nach dem Abfiltrieren der Lösung vom Rückstand und Wasserzusatz fällt bei vorsichtigem Ansäuern das Phenylhydrazon in Gestalt kanariengelber mikroskopischer Nädelchen aus, die aus absolutem Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 189° zeigen.

Ausbeute 0,4 g = 31 % der Theorie.

Die Substanz löst sich in organischen Lösungsmitteln, jedoch nicht in Schwefelkohlenstoff.

In Wasser ist sie unlöslich.

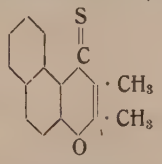
Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1872 g Substanz gaben 0,5428 g CO_2 und 0,0819 g H_2O.

0,1497 g Substanz gaben 11,25 ccm Stickstoff bei 785 mm Druck und 19° Temperatur.

Berechnet für $C_{20}H_{16}ON_2$: C 79,97 % H 5,37 % N 9,33 %
Gefunden: C 79,1 % H 4,89 % N 8,89 %.

Darstellung von 2-3-Dimethyl-4-Thio-β-Naphtochromon.



1,1 g 2-3-Dimethyl-β-Naphtochromon werden fein zerrieben und mit vollkommen gepulvertem Phosphorpentasulfid — 1g — gleichmäßig durchmischt in einem Porzellantiegel im Thermostaten zur Schmelze gebracht. Die Masse schmilzt bei 95°, wird noch vorsichtig weiter erhitzt bis 105° und dann erkalten gelassen. Es resultiert eine glasartige Schmelze von grüner Farbe. Die zerkleinerte Masse gibt beim Ausziehen mit siedendem Benzol, das mehrmals wiederholt werden muß, das gebildete Thiochromon ab. Es ist erforderlich, Wasser vollkommen fernzuhalten. Das Benzol wird abdestilliert, bis die Lösung hochkonzentriert ist, dann mit Kupferpulver und etwas Tierkohle unter Rückfluß gekocht und nach dem Abfiltrieren zur Trockene eingeengt. Die zurückbleibenden feinen roten Nädelchen lassen sich aus absolutem Alkohol umkristallisieren. Prachtvolle purpurfarbene, leicht irisierende Nadeln vom Schmelzpunkt 175° stellen die analysenreine Substanz dar, die löslich ist in Benzol und Ligroin, leichtlöslich in Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwerlöslich in absolutem Alkohol. In Wasser und verdünntem Alkohol ist die Substanz nicht merklich löslich.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schwach grünlichgelber Fluoreszenz.

Ausbeute 47% der Theorie.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1834 g Substanz gaben 0,0844 g H_2O und 0,5042 g CO_2.

Die Schwefelbestimmung nach Carius, zu der 0,0989 g Substanz verwandt wurden, gab 0,0972 g $BaSO_4$.

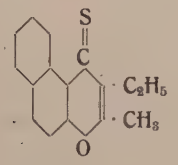
Berechnet für $C_{15}H_{12}OS$ = 240,24 Mol.-Gew.:

C 74,96% H 5,03% S 13,35%

Gefunden: C 74,9% H 5,15% S 13,5%.

Mit Hydroxylamin reagiert das 2-3-Dimethyl-4-Thio-β-Naphtochromon wie das nur in 2-Stellung methylierte Homologe und gibt das bei Oximierung des ungeschwefelten β-Naphtochromons bereits erhaltene Produkt.

Darstellung von 2-Methyl-3-Äthyl-4-Thio-β-Naphtochromon.



Je 3 g 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon und Phosphorpentasulfid schmilzt man — fein gepulvert und innig vermengt — im Porzellantiegel bis höchstens 115°. Die Reaktionsmasse wird mit siedendem Benzol mehrmals ausgezogen, die Benzollösung durch Kochen mit Kupferpulver und Tierkohle am Rückflußkühler von etwa anhaftenden Schwefelspuren und Verunreinigungen befreit und zur Trockene verdampft.

Die resultierenden Kristalle haben den der Lösung vorher anhaftenden üblen Geruch nach Schwefelwasserstoff verloren.

Rohausbeute 1,7 g = 55% der Theorie. Aus heißem Alkohol wird umkristallisiert, bis man die analysenreine Substanz vom scharfen Schmelzpunkt 150° in Gestalt auffallend schön purpurgefärbter Nadeln erhält.

Die Substanz ist löslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aceton, in heißem absolutem Alkohol schwer löslich; geringer Wasserzusatz veranlaßt Schmierenbildung.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt sehr schwache grünlich-gelbe Fluoreszenz.

Die Analyse ergab aus

0,1008 g Substanz 0,2794 g CO_2 und 0,0495 g H_2O.

Eine Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

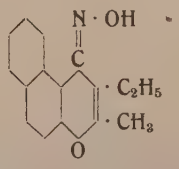
0,0844 g Substanz gaben 0,0768 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{14}OS$ = 254,25 Mol.-Gew.:

C 75,55 % H 5,55 % S 12;61 %

Gefunden: C 75,6 % H 5,5 % S 12,5 %.

Darstellung des 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromonoxims.



1,3 g 2-Methyl-3-Äthyl-4-Thio-β-Naphtochromon wurden in Alkohol gelöst und schnell mit eiskalten Lösungen von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,3 g Kaliumhydroxyd in je 3 ccm Wasser versetzt. Den sich bildenden Niederschlag, bestehend aus Thiochromon und Kaliumchlorid bringt man durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung, bis auf das Kaliumchlorid, das zum Teil ungelöst bleibt, und erhitzt noch eine Stunde unter Rückfluß. Dabei verliert sich die anfänglich violette Farbe der Lösung und schlägt in gelb um, während Schwefelwasserstoff entweicht. Bei dieser Operation bildet sich zunächst das Kaliumsalz. Sobald eine Probe auf Wasserzusatz keine Fällung mehr zeigt, also alles Thiochromon umgesetzt ist, verjagt man die Hauptmenge des Alkohols und versetzt darauf mit Wasser. Das lösliche Kaliumsalz wird durch vorsichtige Zugabe von verdünnter Schwefelsäure in das freie Oxim übergeführt. Beim Ansäuern bildet sich ein flockiger Niederschlag, der beim Absitzen grünlich kleinkristallin wird, und der abfiltriert und auf Ton abgepreßt wird.

Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie. Man reinigt das Oxim, indem man es in wenig Alkohol löst und dann mit Wasser solange versetzt, als sich noch etwas abscheidet. Aus der zunächst milchig getrübten Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit ein kristallinischer Niederschlag ab, und die Flüssigkeit wird ganz klar. Durch nochmaliges Umkristallisieren erhält man das bei 185° schmelzende Produkt analysenrein.

Das Oxim kristallisiert in kleinen farblosen Nadeln und ist in Wasser praktisch unlöslich. Alkohol löst, etwas schwerer Äther. Das Kaliumsalz $C_{16}H_{14}O\text{-}NOK$ ist in Wasser und Alkohol löslich.

Analyse:

0,1534 g gaben 0,3778 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

Stickstoffbestimmung: 0,1218 g Substanz gaben 5,7 ccm Stickstoff bei 752 mm Druck und 20° Temperatur.

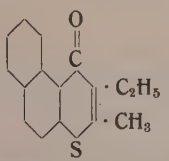
Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N$ = 253,21 Mol.-Gew.:

C 67,6% H 5,97% N 5,55%

Gefunden: C 67,19% H 5,8% N 5,27%.

Zur Kontrolle wurde das noch unbekannte Oxim aus dem 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon dargestellt, das mit dem oben beschriebenen identisch sein muß. Die Bildung verlief ebenso glatt wie bei den niedrigeren Homologen und ergab ein Produkt, dessen Aussehen und Schmelzpunkt mit dem aus dem 4-Thiochromon hergestellten übereinstimmte. Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

2-Methyl-3-Äthyl-1-Thio-β-Naphtochromon.



10 g β-Thionaphtol und 9 g äthylazetessigsaures Äthyl werden mit 2,5 ccm absolutem Alkohol innig verrieben und

in einem verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur eine Stunde stehen gelassen. Dann kühlt man das Gemisch scharf in Kältemischung und gibt in kleinen Dosen allmählich 35 g Phosphorpentoxyd hinzu. Vor jedesmaliger erneuter Zugabe des kondensierenden Mittels sind die entstehenden bräunlichen Klumpen vollständig zu zerreiben, und die Temperatur muß wieder auf -10^{0} gesunken sein. Das Reaktionsgemisch, das nach Zugabe des anzuwendenden Phosphorpentoxyds eine gelbe sandige Masse darstellt, wird dann im Ölbad langsam erwärmt und der Schmelze unterzogen. Dauerndes Umrühren ist dabei wesentlich. Bei 85^{0} tritt Braunfärbung ein, bei 90^{0} wird die Masse gummiartig zäh, bläht sich bei 105^{0} und wird dann unter langsamer Steigerung der Temperatur bis auf 120^{0} und ununterbrochenem Kneten noch eine halbe bis dreiviertel Stunden erhitzt. Man läßt dann erkalten bis auf 80^{0} und zersetzt mit Wasser. Mit festem Kaliumhydroxyd stumpft man die überschüssige Phosphorsäure bis zur eben noch sauren Reaktion ab. Das gesuchte Chromon geht beim Ausäthern neben etwas β-Thionaphtol und Zerfallsprodukten des Esters in den Äther, der mit 3%iger Kalilauge und Wasser behandelt, getrocknet und abdestilliert wird.

Das 2-Methyl-3-Äthyl-1-Thio-β-Naphtochromon bleibt in Gestalt feiner Nadeln in einer Ausbeute von 2,3 g = 16% der Theorie zurück. Schmelzpunkt $102{,}5^{0}$.

2-Methyl-3-Äthyl-1-Thio-β-Naphtochromon scheidet sich aus absolutem Alkohol in Gestalt seidenglänzender, feiner langer farbloser Nadeln ab. Bei langsamer Kristallisation resultieren daraus gelbliche, prächtig irisierende Prismen. Es ist wenig löslich in Äther und Ligroin, kaum merklich in Wasser. Verdünnte Salzsäure löst ebenso wenig wie Wasser. Leicht lösen Äthyl- und Methyl-Alkohol, Aceton, sowie Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit weingelber Farbe unter sehr schwacher grünlicher Fluoreszenzerscheinung.

Läßt man die aus höchstkonzentrierter Lösung in absolutem Alkohol sich abscheidenden Nädelchen unter der Mutterlauge zwei

Tage stehen, so wandeln sie sich in gelbliche Würfel um, die den gleichen Schmelzpunkt 102,5° zeigen und durch erneutes Umkristallisieren bei raschem Abkühlen wieder in Nadelform sich abscheiden.

Bei der Verbrennung gaben:

0,1046 g Substanz 0,2903 g CO_2 und 0,0531 g H_2O.

Die Schwefeluntersuchung nach Carius lieferte aus

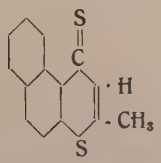
0,0785 g Substanz 0,0726 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{14}OS$ = 254,25 Mol.-Gew.:

C 75,55 % H 5,5 % S 12,61 %

Gefunden: C 75,71 % H 5,68 % S 12,7 %.

Darstellung des 2-Methyl-1-4-Dithio-β-Naphtochromons.



2 g 2-Methyl-1-Thio-β-Naphtochromon wurden mit der gleichen Gewichtsmenge feinst gepulverten Phosphorpentasulfids vollkommen gemischt und zerrieben und in einem Porzellantiegel auf dem Luftbade unter Umrühren der Schmelze unterzogen. Bei 130° trat Reaktion, die an geringem Aufschäumen kenntlich war, ein, die Masse färbt sich schmutzig grün. Zu langes Erhitzen muß vermieden werden. Beim Erkalten wird das Reaktionsprodukt glashart, es wurde zerkleinert und mit Alkohol mehrfach in der Siedehitze extrahiert. Die grüne Lösung wurde darauf mit Tierkohle unter Zusatz von etwas Kupferpulver aufgekocht und nach Abfiltration des Ungelösten eingeengt. Beim Erkalten kristallisierten derbe, stark irisierende Prismen von grünlichem Grundton, die man aus viel Alkohol umkristallisieren kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 200 bis 201°.

Der Körper ist verhältnismäßig leicht löslich in Benzol, aus dem er kristallin nicht erhalten werden konnte. Schwer

lösen Äthyl- und Methyl-Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Eisessig.

In konzentrierter Schwefelsäure zeigt 2-Methyl-1-4-Dithio-β-Naphtochromon keine Fluoreszenz.

Die Ausbeute ist verhältnismäßig gering, 0,5 g = 23 % der Theorie.

Die Analyse ergab folgende Werte:

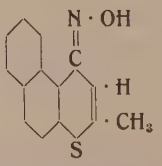
0,2004 g Substanz gaben 0,5085 g CO_2 und 0,0723 g H_2O
0,0986 g Substanz gaben 0,1908 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{10}S_2$ = 242,27 Mol.-Gew.:

C 69,37 % H 4,16 % S 26,46 %

Gefunden C 69,22 % H 4,04 % S 26,57 %.

2-Methyl-1-Thio-β-Naphtochromonoxim.



1,2 g 2-Methyl-1-4-Dithio-β-Naphtochromon werden in Alkohol gelöst mit Lösungen von 1,4 g Kali in 3 ccm Wasser und 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat in der gleichen Menge Wasser, die stark gekühlt vereinigt sind, versetzt. Bei dem darauffolgenden Erhitzen ist ein Zusatz von etwas Kupferpulver empfehlenswert, damit die Umsetzung glatter vonstatten geht. Man erhitzt solange, bis Schwefelwasserstoff nicht mehr entweicht. Die Lösung zeigt beim Versetzen einer Probe mit Nitroprussidnatrium Schwefelgehalt. Von dem gebildeten Schwefelkupfer wird abfiltriert, mit Wasser versetzt und nach nochmaligem längerem Aufkochen zur Vertreibung des Alkohols vorsichtig angesäuert. Es erwies sich als notwendig, zwecks Reinigung des flockig ausfallenden gelben Niederschlages denselben nach Aufstreichen auf Ton nochmals in verdünnter Kalilauge zu lösen, aus der das Oxim durch vorsichtigen Zusatz von

verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Darauf läßt es sich aus 60%igem Alkohol umkristallisieren.

Ausbeute 48% der Theorie. F.P. 131—132°.

Das 2-Methyl-1-Thio-β-Naphtochromonoxim ist löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol. Aceton löst nur kaum merklich. Es bildet schwach gelb gefärbte flache Nadeln, deren Farbe auch beim Kochen mit Tierkohle in Benzollösung nicht verschwindet. Wasser löst in der Hitze beträchtlich.

Metallsalzfällungen konnten nicht erhalten werden.

Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{11}ONS$ = 241,23 Mol.-Gew.

0,0887 g Substanz wurden zur Schwefelbestimmung verwandt und gaben 0,0859 g $BaSO_4$.

Aus 0,1011 g Substanz wurden bei 772 mm und 17° 5,1 ccm Stickstoff erhalten.

Eine Verbrennung gab folgende Werte:

0,1720 g Substanz ergaben 0,4382 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.

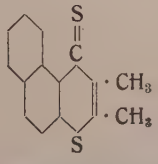
Berechnet für $C_{14}H_{11}ONS$:

C 69,67% H 4,59% S 13,29% N 5,8%

Gefunden: C 69,5% H 4,49% S 13,3% N 5,9%.

Das gleiche Oxim entstand aus dem 2-Methyl-1-Thio-β-Naphtochromon bei entsprechender Umsetzung mit Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Alkali.

2-3-Dimethyl-1-4-Dithio-β-Naphtochromon.



2,5 g 2-3-Dimethyl-1-Thio-β-Naphtochromon vom Schmelzpunkt 147° wurden mit ebenfalls 2,5 g feinst gepulvertem Phosphorpentasulfid innig verrieben und unter fortwährendem Umrühren im Tontiegel sorgfältig verschmolzen. Reaktion trat bei 95° ein und wurde bis 125° bei langsamem Erhitzen im Luftbade

auf diese Temperatur an auftretender Blähung weiter beobachtet. Bei 125° wurde die Erhitzung unterbrochen. Die erkaltete glasharte Masse wurde zerstoßen und mehrfach mit siedendem Benzol ausgekocht, die Lösung dann mit Tierkohle und Kupferpulver aufgekocht und filtriert. Nach einigem Einengen und anschließendem Erkalten schieden sich grünlich schillernde, stark irisierende derbe kleine Kristalle ab, die sich aus Alkohol-Benzol-Gemisch umkristallisieren ließen und den Schmelzpunkt 219° zeigten.

Die Substanz ist löslich in konzentrierter Schwefelsäure ohne zu fluoreszieren, ferner in Toluol und Alkohol, in den übrigen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

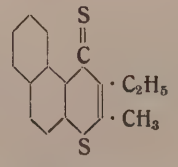
Die Ausbeute betrug nur 32% der Theorie. Aus der Mutterlauge ließen sich durch Wasserzusatz noch weitere Substanzmengen abscheiden, die aber hartnäckig unrein blieben.

Analyse:

0,1994 g Substanz gaben 0,5102 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.
0,1127 g Substanz gaben 0,2059 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{12}S_2$ = 256,3 Mol.-Gew.:
C 70,26% H 4,72% S 25,0%
Gefunden: C 69,8% H 4,58% S 25,09%.

2-Methyl-3-Äthyl-1-4-Dithio-β-Naphtochromon.



1,2 g 2-Methyl-3-Äthyl-1-Thio-β-Naphtochromon wurden mit der gleichen Gewichtsmenge in analoger Weise der Phosphorpentasulfidschmelze unterzogen. Reaktion wurde bei 125° beobachtet. Aus der zerkleinerten glasharten Masse ließ sich in diesem Fall mit Aceton der gesuchte 1-4-Dithiokörper am

besten herauslösen. Das Aceton hinterließ jedoch beim Verdunsten eine breiartige Masse, durchsetzt mit feinen Blättchen. Durch Kochen mit Tierkohle in alkoholischer Lösung, der eine Federmesserspitze Kupferpulver zugesetzt worden war, und nachfolgender Filtration wurde die Lösung rötlich klar. Beim Verdunsten des Lösungsmittels resultierten äußerst feine, irisierende dünne Blättchen, die den Schmelzpunkt 182—183° zeigten.

Ausbeute: 0,3 g = 26% der Theorie.

2-Methyl-3-Äthyl-1-4-Dithio-β-Naphtochromon ist löslich in Benzol, Alkohol, Aceton; in Methylalkohol, Chloroform und Ligroin schwerer.

Fluoreszenzerscheinung in konzentrierter Schwefelsäure konnte nicht bemerkt werden.

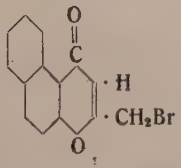
Analyse:

0,2019 g Substanz gaben 0,5269 g CO_2 und 0,0994 g H_2O.

Aus 0,0624 g resultierten bei der Schwefelbestimmung nach Carius 0,1081 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{14}S_2$ = 270,31 Mol.-Gew.:
C 71,06% H 5,22% S 23,7%
Gefunden: C 71,19% H 5,5% S 23,79%.

Monobrom-2-Methyl-β-Naphtochromon.



0,7 g 2-Methyl-β-Naphtochromon löst man in Benzol und versetzt mit 0,5 g Brom. Am Rückflußkühler wird auf dem Wasserbade bei 80° erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhört, was etwa 3½ bis 4 Stunden in Anspruch nimmt. Von etwa Ungelöstem filtriert man dann ab und engt bis auf ⅓

des Volumens ein. Beim Erkalten scheiden sich darauf Kristalle ab, die sich aus Benzol umkristallisieren und analysenrein erhalten lassen.

Ausbeute: 62 % der Theorie.

Das Monobrom-2-Methyl-β-Naphtochromon bildet gelbliche Blättchen von gut ausgebildeter sechseckiger Form. Der Schmelzpunkt liegt bei 166—167°. Die Substanz ist löslich in Alkohol und Chloroform, sowie in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe unter prächtiger tiefblauer Fluoreszenzerscheinung. Beim Schmelzen tritt Zersetzung zu einer tief dunkelroten Flüssigkeit ein.

Die Analyse ergab die Anwesenheit eines Atoms Brom im Molekül und lieferte folgende Werte:

0,1214 g Substanz gaben 0,0786 g AgBr.

0,1075 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2294 g CO_2 und 0,0298 g H_2O.

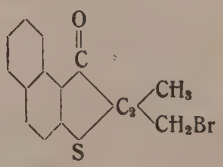
Berechnet für $C_{14}H_9O_2Br$ = 289,062 Mol.-Gew.:

C 58,14 % H 3,14 % Br 27,65 %

Gefunden: C 58,2 % H 3,12 % Br 27,55 %.

Da erfahrungsgemäß bei dieser Art Bromierung die Alkylgruppen am Pyronkern durch Brom substituiert werden, so darf man wohl auch ohne speziellen Konstitutionsbeweis dem Produkte obige Formel zuerteilen.

Monobrom-2-3-Dimethyl-1-Thio-β-Naphtochromon.



2,5g 2-3-Dimethyl-1-Thio-β-Naphtochromon, gelöst in 30 ccm Benzol, wurden am Rückflußkühler mit 1,6 g Brom während

4 Stunden erhitzt, nach welcher Zeit die Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte. Das Filtrat vom unverbrauchten Chromon wurde eingeengt, dann vom zurückbleibenden Kristallbrei abfiltriert. Aus Aceton umkristallisiert erhält man schwach gelblich gefärbte Blättchen in schlechter Ausbeute vom Schmelzpunkt 198—199°.

Das Monobrom-2-3-Dimethyl-1-Thio-β-Naphtochromon ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, weniger in Aceton, Äther und Alkohol und sehr schwer rein zu erhalten. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, Fluoreszenz wurde nicht beobachtet.

Eine Probe, der Phosphorpentasulfidschmelze unterworfen, ergab bei der üblichen Behandlungsweise nur eine Schmiere. Eine Wiederholung des Versuchs unter veränderten Versuchsbedingungen scheiterte an der Schwierigkeit der Beschaffung von Ausgangsmaterial.

Die Analyse bestätigte den Eintritt von einem Atom Brom in das Molekül und das Verbleiben des Schwefelatoms. Welche der beiden Methylgruppen in Anspruch genommen wurde, bleibt zweifelhaft.

0,0940 g Substanz gaben 0,0529 g AgBr.

Bei der Schwefelbestimmung nach Carius wurden aus 0,0874 g Substanz 0,0701 g $BaSO_4$ erhalten.

Die Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

0,1078 g Substanz bildeten 0,2262 g CO_2 und 0,0406 g H_2O.

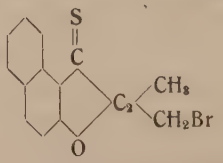
Berechnet für $C_{15}H_{11}OSBr$ = 319,15 Mol.-Gew.:

C 56,42 % H 3,48 % S 10,05 % Br 25,04 %

Gefunden: C 57,24 % H 4,42 % S 11,01 % Br 23,95 %.

Die Analysenergebnisse lassen stellenweise an Schärfe gegenüber den verlangten Werten zu wünschen übrig, doch mangelte es, wie erwähnt, an genügendem Material zum Umkristallisieren bis zur völligen Reinheit.

Monobrom-2-3-Dimethyl-4-Thio-β-Naphtochromon.



(Isomer mit dem vorigen Körper.)

0,5 g 2-3-Dimethyl-4-Thio-β-Naphtochromon wurden in 20 ccm Benzol gelöst, mit 0,3 g Brom versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückfluß solange bei 80° erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhörte, was etwa 3 Stunden in Anspruch nahm. Die Lösung ergab nach dem Filtrieren und Einengen einen Kristallbrei, der sich aus Benzol umkristallisieren ließ und 0,3 g ockergelbe gutausgebildete kleine Kristalle des hexagonalen Systems vom Schmelzpunkt 159—160° darstellte.

Die Substanz ist in Äther schwer, in Alkohol löslich. Die dunkelgelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresziert nicht. Eine Probe wurde beim Kochen mit 25%iger Kalilauge im Reagenzglas teilweise hydrolysiert. Der Rückstand wurde mit Wasser nachgewaschen, umkristallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 157—158°.

Eine Brom- und eine Schwefelbestimmung wurden ausgeführt.

0,0746 g AgBr wurden aus 0,1271 Substanz und 0,0960 g $BaSO_4$ aus 0,1306 g Substanz erhalten.

Berechnet wie für das Isomere: S 10,05% Br 25,04%
Gefunden: S 10,09% Br 24,98%.

Additionelle Verbindungen von Anilin mit 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon und dem in 4-Stellung geschwefelten Analogen hierzu.

A. Bis (2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon)-Anilin $= (C_{16}H_{14}O_2)_2—C_6H_5 \cdot NH_2$.

0,2 g 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon in alkoholischer Lösung werden mit einem Überschuß gegenüber der Berechnung

von frisch destilliertem farblosem Anilin versetzt. Beim Stehen an einem kühlen Ort kristallisierten über Nacht farblose, längliche Blättchengebilde, die aus trockenem Äther umkristallisiert werden konnten. Ausbeute fast 0,2 g.

Wasser zersetzt den Körper rasch, besonders beim Erwärmen. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°.

Es wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, die aus 0,1692 g Substanz 3,6 ccm Stickstoff ergab, bei 18° und 769 mm Druck.

Berechnet für $C_{38}H_{35}O_4N = 569{,}47$ Mol.-Gew.: N 2,46 %
Gefunden: N 2,5 %.

B. Bis (2-Methyl-3-Äthyl-4-Thio-β-Naphtochromon)-Anilin $= (C_{16}H_{14}OS)_2—C_6H_5 \cdot NH_2$.

In 0,8 g feinst gepulvertes 2-Methyl-3-Äthyl-4-Thio-β-Naphtochromon trägt man tropfenweise unter stetem Kneten mit einem abgeplatteten Glasstabe frisch destilliertes farbloses Anilin ein, bis ein dicker Brei entsteht. Die Masse wird dabei heller und auch mit der Zeit härter. Man läßt während 6 Stunden stehen, rührt inzwischen noch verschiedentlich durch, wodurch die Reaktion vervollständigt wird. Der Überschuß des Anilins kann dann durch Abstreichen auf Ton entfernt und die Substanz aus Aceton umkristallisiert werden, wobei darauf geachtet werden muß, daß das Lösungsmittel absolut trocken ist. Es scheiden sich fast farblose, in dickeren Schichten unter dem Mikroskop hellviolett erscheinende, längliche, sechseckige Täfelchen ab. Ausbeute quantitativ.

Benzol, Chloroform und Äther lösen verhältnismäßig leicht, Wasser spaltet in die Komponenten. An der Luft ist das Bis (2-Methyl-3-Äthyl-4-Thio-β-Naphtochromon)-Anilin nur begrenzt haltbar, da es zerfällt. Die Kristalle verlieren dabei ihren Glanz und es entsteht ein roter Brei.

In Anilin ist die Substanz haltbar und unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 158°.

Die Analyse gab für die Vereinigung das Verhältnis zwei Mol Thiochromon und ein Mol Anilin.

Aus 0,1018 g Substanz wurden 0,2825 g CO_2 und 0,0574 g H_2O erhalten.

0,0628 g gaben 0,0490 g $BaSO_4$. Ferner resultierten bei 761 mm Druck und 16° Temperatur 3,7 ccm Stickstoff aus 0,2051 g Substanz.

Berechnet für $C_{38}H_{35}O_2S_2N$ = 601,59 Mol.-Gew.:

C 75,83 % H 6,28 % S 10,65 % N 2,3 %

Gefunden: C 75,7 % H 6,31 % S 10,72 % N 2,1 %.

Darstellung des 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromonchlorhydrates.

$(C_{16}H_{14}O_2)_2$—HCl—$(H_2O)_2$.

2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon löst sich beim Kochen mit rauchender Salzsäure. Die Lösung filtriert man durch Glaswolle; beim Erkalten scheiden sich lange farblose Nadeln ab, die wie das Chromon selbst aussehen, an der Luft aber rauchen und zu einem weißen Pulver zerfallen, das unscharf bei 107—108° schmilzt. Es gelang, die bei Gegenwart von Wasser bezw. Feuchtigkeit sich abspaltende Salzsäure maßanalytisch zu bestimmen, wenn sehr rasch gearbeitet wurde. Das Chlorhydrat wird auf einem Säurefilter rasch abgesogen, auf Ton kurz getrocknet und sofort gewogen. Beim Hineinbringen in Wasser spaltet sich dann spontan Salzsäure ab, deren Menge mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge ermittelt wurde.

0,2714 g Substanz verbrauchten 4,8 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge, entsprechend einem Prozentgehalt an Salzsäure von 6,45 %. Für die Formel $(C_{16}H_{14}O_2)_2$—HCl—$(H_2O)_2$ sind 6,64 % Salzsäure berechnet.

Additionelle Verbindungen von Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure an Chromone.

A. 2-Methyl-β-Naphtochromon-Ferricyanhydrat.

$(C_{14}H_{10}O_2)_2—(H_2O)_3—H_3Fe(CN)_6$.

Nach Angabe von Baeyer[1] wurden 4 g Ferricyankalium in 10 g Wasser gelöst und mit 12 g konzentrierter Salzsäure versetzt, vom abgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert. Ferner wurde 2-Methyl-β-Naphtochromon in rauchender Salzsäure gelöst, durch Glaswolle filtriert und mit Teilen der zuerst hergestellten Lösung der Ferricyanwasserstoffsäure solange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Es fielen gelbliche Schuppen aus, die sofort durch ein Säurefilter abgenutscht und mit wenig konzentrierter Salzsäure und absolutem Alkohol nachgewaschen wurden. Schnelles Arbeiten ist erforderlich, um eine mögliche Überführung der Ferri- in Ferrocyanwasserstoffsäure bei Gegenwart der starken Salzsäure zu verhindern. Umkristallisation gelang nicht. Die Substanz zersetzt sich in Wasser, löst sich leicht in Kalilauge. Bei starker Verdünnung mit Wasser trübte sich die Lösung und gab auf Zusatz von Ferrolösung Berliner Blau-Reaktion. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, dabei ist prächtige, rotblaue Fluoreszenz zu beobachten. Einen Schmelzpunkt zeigt die Substanz nicht, sondern zersetzt sich oberhalb 150° im Kapillarrohr unter Dunkelfärbung.

0,1427 g Substanz zeigten nach dem Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz eine Abnahme von 0,0073 g, was der Abgabe von 3 Molekülen Kristallwasser (berechnet 0,00746 g) entspricht.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1128 g bildeten 0,2433 g CO_2 und 0,0437 g H_2O.

0,1604 g Substanz gaben 0,0201 g Fe_2O_3.

0,0989 g Substanz gaben 10 ccm Stickstoff bei 15° und 772 mm Druck.

Berechnet für $C_{34}H_{29}O_7N_6Fe$ = 689,3 Mol.-Gew.:

C 59,2 % H 4,24 % N 12,2 % Fe 8,1 %

Gefunden: C 58,84 % H 4,33 % N 11,9 % Fe 8,76 %.

[1] Ber. **34**, 2679 (1901).

Dadurch ist die Zusammensetzung $(C_{14}H_{10}O_2)_2 - H_3Fe(CN)_6 + 3H_2O$ der komplexen Verbindung erwiesen.

B. 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon-Ferrocyanhydrat. $C_{16}H_{14}O_2 - H_4Fe(CN)_6 = 454{,}15$ Mol. Gew.

Zur Kuppelung von Chromon mit Ferrocyanwasserstoffsäure wurde diese aus ihrem Kaliumsalz in Freiheit gesetzt und mit dem Chromonchlorhydrat zusammengebracht. 5 g Ferrocyankalium gelöst in 25 g Wasser wurden mit 25 g 20%iger Salzsäure versetzt, wobei sich Chlorkalium abschied, von dem abfiltriert wurde. Mit der so erhaltenen Lösung versetzt, fiel aus der Auflösung des 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromons in konzentrierter Salzsäure sogleich ein weißer amorpher Niederschlag, der schnell abgesogen, mit wenig Alkohol nachgewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Er löst sich leicht in Kalilauge mit gelber Farbe, die beim Ansäuern in Blau umschlägt. Wasser zersetzt die Verbindung bei geringem Erwärmen. Eine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt blaue Fluoreszenz. Im Kapillarrohr sintert die Substanz bei 137° zu einer dunkelgefärbten Masse, zeigt aber keinen Schmelzpunkt.

Die Analyse stimmt auf die Zusammensetzung ein Mol Chromon plus ein Mol Ferrocyanwasserstoff, ganz im Gegensatz zu dem aus 2-Methyl-β-Naphtochromon und Ferricyanwasserstoff erhaltenen Produkt.

Analyse:

Berechnet für $C_{38}H_{38}O_7N_6Fe$:

C 61,12% H 5,13% N 11,26% Fe 7,48%.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2N_6Fe$:

C 58,15% H 3,99% N 18,51% Fe 12,29%.

Gefunden:

0,1492 g Substanz ergaben 0,3134 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.
0,1272 g Substanz gaben 0,0218 g Fe_2O_3.
0,1629 g Substanz gaben bei 16° und 774 mm 25,9 ccm Stickstoff.

C 57,3% H 3,81% N 18,8% Fe 11,99%.

C. 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon-Ferricyanhydrat $(C_{16}H_{14}O_2)_2-(H_2O)_3-Fe(CN)_6H_3$.

Eine Lösung von 2-Methyl-3-Äthyl-β-Naphtochromon in konzentrierter Salzsäure wurde mit Ferricyanreagenz (siehe S. 39, Anm. 1) versetzt, die sich abscheidenden grasgrünen Kristalle abgesogen, mit Salzsäure nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Im Thermostaten bei 110° zeigte die Substanz Gewichtsverlust, im Kapillarrohr zersetzt sie sich bei 151—152° unter Schwarzfärbung, ohne später auch noch einen Schmelzpunkt zu zeigen. Die Lösung in konzentrieter Schwefelsäure ist gelbgrün und zeigt hellbaue Fluoreszenz. Erwärmt man eine Probe auf dem Dampfbade, also bei Gegenwart von viel Feuchtigkeit, so entsteht ein schmutzig grau-grüner Brei, der sich in Wasser nicht vollkommen, in Kalilauge leicht löst. Bei Zusatz von etwas Ferrolösung tritt Berliner Blau-Reaktion ein.

0,1964 g Substanz verloren 0,0141 g.

Berechnet für 3 Mol Wasser: 7,25 %

Gefunden: 7,18 %.

0,1078 g Substanz gaben 0,0111 g Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{38}H_{37}O_7N_6Fe$: Fe 7,49 %

Gefunden: Fe 7,22 %.

D. 2-Methyl-Äthyl-4-Thio-β-Naphtochromon-Ferricyanhydrat. $C_{16}H_{14}OS \cdot H_3Fe(CN)_6 = 469{,}21$ Mol.-Gew.

Eine Lösung von 2-Methyl-3-Äthyl-4-Thio-β-Naphtochromon in rauchender Salzsäure, hergestellt durch Kochen und Filtrieren durch Glaswolle, wird heiß mit Ferricyanreagenz versetzt. In der Kälte läßt sich nicht arbeiten, weil das 4-Thiochromon anscheinend mit der Salzsäure kein Hydrat bildet, sondern in sehr kleinen Nädelchen wieder auskristallisiert. Auf Zusatz der Ferricyanwasserstoffsäure beginnt sogleich eine Abscheidung von rotbraunen Nadeln, die aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden können. Kalilauge löst die Substanz, auf Zusatz von viel Wasser fällt unrein

das Thiochromon wieder aus, das durch Umkristallisation und Schmelzpunkt identifiziert werden konnte.

Die Substanz ist halogenfrei und in konzentrierter Schwefelsäure, in der sie blau-grün fluoresziert, löslich. Sie zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 135° im Kapillarrohr zu sintern und schließlich zu einer schwarzen Masse zusammenzuschrumpfen.

0,1396 g Substanz gaben 0,0233 g Fe_2O_3.
0,0984 g Substanz gaben 0,0503 g $BaSO_4$.

Diese Bestimmungen stimmen nur auf die Zusammensetzung ein Mol Chromon plus ein Mol Säure.

Berechnet für $C_{38}H_{37}O_6SN_6Fe = (C_{16}H_{14}OS)_2 - (H_2O)_3 - H_3Fe(CN)_6$:
S 4,21 % $H_3Fe(CN)_6$ 28,23 %.

Berechnet für $C_{22}H_{17}OSN_6Fe$: S 6,83 % $H_3Fe(CN)_6$ 45,8 %
Gefunden: S 7,02 % $H_3Fe(CN)_6$ 44,93 %.

Verhalten von 4-Thio-β-Naphtochromonen zu Metallhalogeniden.

I. Eine heiße absolut alkoholische Lösung von 2-Methyl-4-Thio-β-Naphtochromon wurde mit einer ebensolchen von Quecksilberjodid versetzt. Es schied sich spontan eine gelbe, grünstichige, amorphe Fällung ab, die nach dem Absitzen gelbgrün war. Bei Vereinigung molekularer Mengen der Komponenten resultierte quantitative Ausbeute an obiger Substanz, und die Mutterlauge war vollkommen farblos. Die ausgeführten Bestimmungen bestätigten das Vorliegen eines Additionsproduktes von der Formel $C_{14}H_{10}OS - HgJ_2$, analog den mit in 4-Stellung geschwefelten Benzo-γ-Pyronen schon früher erhaltenen. Das 2-Methyl-4-Thio-β-Naphtochromon-Quecksilberjodid ist in sämtlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme wässrige Suspension fällt Schwefelquecksilber aus. Einen Schmelzpunkt zeigt die Substanz nicht.

Es wurden eine Schwefel- und eine Jodbestimmung ausgeführt.

0,1021 g Substanz gaben 0,0699 g AgJ.

Aus 0,1493 g Substanz wurden 0,0522 g $BaSO_4$ erhalten.

Berechnet für $C_{14}H_{10}OS—HgJ_2$ = 680,65 Mol.-Gew.:

S 4,7 % J 37,29 %

Gefunden: S 4,8 % J 37,07 %.

II. Bei Anwendung von Cadmiumchlorid in derselben Weise entstand ein kanariengelber amorpher Niederschlag, der ebenso wenig Löslichkeit aufwies, wie das Jodquecksilbersalz und ohne Schmelzpunkt war.

0,2291 g gaben 0,8924 g AgCl.

1,6791 g gaben 0,9808 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{10}OS—CdCl_2$ = 409,53 Mol.-Gew.:

Cl 17,32 % S 7,83 %

Gefunden: Cl 17,1 % S 8,02 %.

III. Zu einer absolut alkoholischen Lösung von 0,6 g 2-Methyl-3-Äthyl-4-Thio-β-Naphtochromon wurde eine ebensolche von 0,4 g Eisenchlorid gegeben und der sich bildende flockige Niederschlag abgesogen, mit Alkohol nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Substanz löste sich in starker Salzsäure, schied sich jedoch nicht wieder aus ihr ab. Beim Kochen entwich Salzsäure, und nach einigem Stehen setzte sich eine rote verfilzte Masse ab, die aus Alkohol umkristallisiert unscharf bei 138—140° schmolz, während die Additionsverbindung keinen Schmelzpunkt zeigte. Heißes Wasser zersetzte die Verbindung.

In der Substanz wurde Schwefel nach Carius bestimmt, ferner Eisen und Chlor. Aus den Resultaten ergab sich die Notwendigkeit, noch ein Molekül Salzsäure im Molekül anzunehmen, obgleich dies bei Salzen der 4-Thiochromone nur äußerst selten der Fall ist infolge der Nichtexistenzfähigkeit der Halogenhydrate von 4-Thiochromonen.

0,0927 g Substanz gaben 0,1139 g AgCl.
0,0897 g Substanz gaben 0,0464 g $BaSO_4$.
0,1173 g Substanz gaben 0,0204 g Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{16}H_{14}OS—FeCl_3$:
Cl 25,54 % S 7,7 % Fe 13,4 %.

Berechnet für $C_{16}H_{14}OS—HCl—FeCl_3$:
Cl 31,3 % S 7,08 % Fe 12,33 %.

Gefunden: Cl 30,4 % S 7,11 % Fe 12,16 %.

IV. Äquimolekulare Mengen Quecksilberchlorid und 2-Methyl-3-Äthyl-4-Thio-β-Naphtochromon wurden in absolutem Alkohol gelöst und die filtrierten Lösungen vereinigt, der entstehende Niederschlag, rotgelbe feine Nädelchen darstellend, wurde mit Alkohol nachgewaschen und daraus umkristallisiert. Die Substanz schwärzte sich oberhalb 162° im Kapillarröhrchen, zeigte aber ebensowenig wie die früher dargestellten Salze einen Schmelzpunkt.

In konzentrierter Schwefelsäure suspendiert konnte schwache Fluoreszenz beobachtet werden.

Aus dem Ergebnis der Analyse war auf den Zusammentritt von einem Mol Chromon mit einem Mol Chlorquecksilber zu schließen.

Angewandte Substanz	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}OS\text{-}HgCl_2$
0,1726 g	0,2290 g CO_2 = 36,2 % C	36,53 % C
	0,0418 g H_2O = 2,71 % H	2,68 % H
0,0986 g	0,0526 g AgCl = 13,2 % Cl	13,49 % Cl

Die vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin auf Veranlassung und unter Leitung des

Herrn Professor Dr. H. Simonis

angefertigt und Ende November 1919 abgeschlossen.

Lebenslauf.

Ich, Karl Otto Joachim Max Jörß, evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit, wurde am 15. April 1890 zu Sonsbeck, Reg.-Bez. Düsseldorf, als Sohn des Pfarrers Karl Jörß und seiner Ehefrau Henriette, geb. Nonnenbruch geboren.

Auf dem humanistischen Gymnasium zu Wesel wurde ich für das Studium vorbereitet und Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife von demselben entlassen, um zunächst auf der Universität Berlin ein Semester, dann bis Michaelis 1911 auf der Universität Kiel Chemie zu studieren. Vom 1. Oktober 1911 bis zum 31. September 1912 genügte ich meiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger bei der III. Matrosen-Artillerie-Abteilung zu Lehe, und setzte daran anschließend meine Studien bis Ostern 1914 auf der Universität Rostock fort. Abgesehen von der Zeit einer militärischen Übung arbeitete ich im Sommer 1914 wissenschaftlich als Hilfsarbeiter am chemischen Institut der tierärztlichen Hochschule zu Berlin.

Mit Kriegsausbruch zum Marinedienst wieder eingezogen, wurde ich vom August 1914 bis zum Juli 1918 in der Türkei verwandt, zuletzt als Oberleutnant der Reserve d. Matr.-Artl.

Nach meiner Entlassung aus dem Marinedienste bearbeitete ich von Januar 1919 an die experimentellen Unterlagen für die vorliegende Dissertation im organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Berlin.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 15. Januar 1920.

Während meiner Studienzeit nahm ich an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten teil: in Kiel: Biltz, Deussen, Dieterici, Feist, Harries, Johnsen, Müller, Preuner, Rügheimer, in Rostock: Michaelis, Stoermer, in Berlin: Dessoir, Lehmann-Filhés, Pschorr, Schroeter, Schwarz, Simonis, Weinstein, Wichelhaus.